

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-176133

(P2003-176133A)

(43)公開日 平成15年6月24日 (2003.6.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>8</sup> (参考)
C 01 G 45/00		C 01 G 45/00	4 G 0 4 8
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-373810(P2001-373810)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

(22)出願日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

最終頁に統く

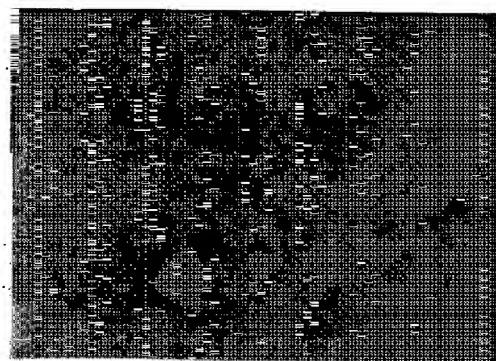
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物、その製造方法およびそれを用いた  
リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 充放電に伴う容量劣化が少なく、かつパワー特性が高いリチウム二次電池、そのようなリチウム二次電池を実現可能な正極活物質材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 組成式  $L_iMn_{1-x}Me_xO_2$  (Meは遷移金属およびA1から選ばれる1種以上、 $0.2 \leq x < 0.7$ ) で表されるリチウムマンガン複合酸化物であって、粉末状をなし、該粉末を構成する粉末粒子の平均粒径が  $0.1 \mu m$  以上  $0.5 \mu m$  以下であり、該粉末粒子が凝集塊を形成せずにそれらの殆どが単独で存在するものを正極活物質としてリチウム二次電池を構成する。また、上記リチウムマンガン複合酸化物の製造方法を、複合酸化物前駆体合成工程と、熱処理工程とを含んで構成する。

図面代用写真(カラー)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式  $LiMn_{1-x}Me_xO_2$  ( $Me$  は遷移金属およびA1から選ばれる1種以上、 $0.2 \leq x < 0.7$ ) で表されるリチウムマンガン複合酸化物であって、

粉末状をなし、該粉末を構成する粉末粒子の平均粒径が $0.1 \mu m$ 以上 $0.5 \mu m$ 以下であり、該粉末粒子が凝集塊を形成せずにそれらの殆どが単独で存在することを特徴とするリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物。

【請求項2】 比表面積が $3 m^2/g$ 以上 $10 m^2/g$ 以下である請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物。

【請求項3】 前記組成式における $Me$  は $Ni$  であり、組成式  $LiMn_{1-x}Ni_xO_2$  ( $0.2 \leq x < 0.7$ ) で表される請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池。

【請求項5】 組成式  $LiMn_{1-x}Me_xO_2$  ( $Me$  は遷移金属およびA1から選ばれる1種以上、 $0.2 \leq x < 0.7$ ) で表され、粉末状をなし、該粉末を構成する粉末粒子の平均粒径が $0.1 \mu m$ 以上 $0.5 \mu m$ 以下であり、該粉末粒子が凝集塊を形成せずにそれらの殆どが単独で存在するリチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物の製造方法であって、

$Me$  源となる $Me$  化合物とマンガン源となる過マンガン酸化合物とリチウム源となるリチウム化合物とを原料として含み、さらにアルカリ金属水酸化物を含む原料混合物を、加圧下にて $180^\circ C$ 以上 $350^\circ C$ 以下の温度で保持することにより複合酸化物前駆体を得る複合酸化物前駆体合成工程と、

前記複合酸化物前駆体を、非還元性雰囲気中、 $500^\circ C$ 以上 $1000^\circ C$ 未満の温度で熱処理することによりリチウムマンガン複合酸化物を得る熱処理工程とを含むリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 前記複合酸化物前駆体合成工程を、 $1 M Pa$ 以上 $16.5 M Pa$ 以下での加圧下で行う請求項5に記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項7】 前記原料混合物には水が含まれ、前記複合酸化物前駆体合成工程を、その反応時の温度における該水の飽和蒸気圧下で行う請求項5に記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項8】 前記原料混合物における前記アルカリ金属水酸化物の含有量は、前記 $Me$  化合物に含まれる $Me$  量と前記過マンガン酸化合物に含まれるマンガン量との和の1.5倍以上(モル比)である請求項7に記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用したリチウム二次電池に関し、また、その正極活物質として用いられるリチウムマンガン複合酸化物およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。リチウム二次電池は高価であることから、長寿命であることが望まれ、特に、充放電を繰り返しても容量の低下が小さいことが求められている。また、電気自動車等の電源とする場合には、大電流で放電しても電圧落下が小さく充分な容量が取り出せる、いわゆるパワー特性が高いことも求められる。現状、リチウム二次電池は、電池電圧が高い、容量が大きい等の理由から、正極活物質に、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたものが主流となっている。また、高価な $Co$ 、 $Ni$ に代えて、資源として豊富であり、安価なマンガンを主たる構成元素として含む $LiMnO_2$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に採用する試みもなされている。これらのリチウム遷移金属複合酸化物は、粉末状のものであり、粉末を構成する粒子は、微細な一次粒子が多数凝集して二次粒子を形成するという粒子構造を有している。そして、正極は、かかる粒子構造をもつ粉末状のリチウム遷移金属複合酸化物が結着剤で結着されて形成されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用した二次電池であり、充電に伴って正極活物質からリチウムが脱離し、逆に、放電に伴って正極活物質にリチウムが吸蔵される。上記リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする場合、その結晶中からリチウムが脱離し、また、結晶中にリチウムが吸蔵される。このリチウムの吸蔵・脱離現象は、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶の体積変化を伴う。本発明者が認識したところによれば、従来存在するリチウム遷移金属複合酸化物は、上述したように、一次粒子が凝集して二次粒子を形成しているため、リチウム二次電池が充放電することにより、その一次粒子は膨張・収縮し、一次粒子の粒界にはストレスが発生して、二次粒子が崩壊する。つまり、一次粒子がその凝集を解かれることにより、二次粒子が微細化するのである。上記構造の正極においてリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子が微細化する場合、極端に言えば、二次粒子内部に存在

する一次粒子は正極内における電気的導通が絶たれることになる。すなわち、二次粒子の内部の部分において絶縁された一次粒子が充放電反応に寄与しなくなり、リチウム二次電池は、その分だけ電池の容量が低下してしまうことになる。このことが、充放電に伴う容量劣化の一つの大きな原因であると本発明者は認識している。本発明は、かかる認識の下になされたものであり、充放電に伴う容量劣化が少なく、かつパワー特性が高いリチウム二次電池、そのようなリチウム二次電池を実現可能な正極活物質材料およびその製造方法を提供することを課題とする。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明リチウム二次電池正極活物質用リチウムマンガン複合酸化物は、組成式  $LiMn_{1-x}Me_xO_2$  ( $Me$  は遷移金属および A 1 から選ばれる 1 種以上、 $0.2 \leq x < 0.7$ ) で表されるリチウムマンガン複合酸化物であって、粉末状をなし、該粉末を構成する粉末粒子の平均粒径が  $0.1 \mu m$  以上  $0.5 \mu m$  以下であり、該粉末粒子が凝集塊を形成せずにそれらの殆どが単独で存在することを特徴とする。つまり、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、二次粒子を形成しないリチウムマンガン複合酸化物、言い換えれば、微細な一次粒子のみからなり、その一次粒子が粉末粒子となるリチウムマンガン複合酸化物である。

【0005】上述したように、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とした場合、二次粒子を形成するものは、充放電に伴って一次粒子が体積変化することで二次粒子内にストレスが生じ、一次粒子がそれらの粒界において分離して、その二次粒子が微細化、崩壊する。これに対し、粉末粒子が二次粒子を形成していない構造の本発明のリチウムマンガン複合酸化物では、粉末粒子が体積変化を生じても、粉末粒子の微細化等を殆ど生じない。正極は、一般に、活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物が導電材（炭素物質の粉状体等）とともに結着剤で結着されており、この導電材により、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子どうし、およびリチウム遷移金属複合酸化物の粒子と集電体との電気的導通が確保されている。二次粒子を形成する粉末粒子が微細化等する場合、微細化等した二次粒子の中心部分に存在する一次粒子は、正極内において、電気的導通が遮断される。つまり、極端に言えば、二次粒子の表面部分に存在する一次粒子しか電気的な導通が確保されず、中心部分の一次粒子は、充放電反応に寄与することができなくなるのである。したがって、充放電を繰り返すと正極の容量が低下し、その分リチウム二次電池の容量が低下することになる。これに対し、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、上述したように、充放電によっても粒子は微細化し難いため、容量の低下は抑制される。

【0006】また、本発明のリチウムマンガン複合酸化物を構成する一次粒子の平均粒径は  $0.1 \mu m$  以上  $0.5 \mu m$  以下と小さい。粒径の小さな粒子から構成されているため、その集合体であるリチウムマンガン複合酸化物の単位重量あたりの面積が大きくなり、その分、充放電反応に寄与する面積が大きくなることになる。これにより、充放電反応であるリチウムの吸蔵・放出がスムーズに行われ、大電流で放電した場合であっても電圧降下が小さい、パワー特性に優れた電池を構成することができる。

【0007】本発明のリチウム二次電池は、上記粒子構造を有する本発明のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いたものである。上述した理由から、安価で充放電によても容量低下の少ない、かつパワー特性に優れたリチウム二次電池となる。

【0008】また、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法は、組成式  $LiMn_{1-x}Me_xO_2$  ( $Me$  は遷移金属および A 1 から選ばれる 1 種以上、 $0.2 \leq x < 0.7$ ) で表される上記本発明のリチウムマンガン複合酸化物を製造する方法であって、 $Me$  源となる  $Me$  化合物とマンガン源となる過マンガン酸化合物とリチウム源となるリチウム化合物とを原料として含み、さらにアルカリ金属水酸化物を含む原料混合物を、加圧下にて  $180^\circ C$  以上  $350^\circ C$  以下の温度で保持することにより複合酸化物前駆体を得る複合酸化物前駆体合成工程と、前記複合酸化物前駆体を、非還元性雰囲気中、 $500^\circ C$  以上  $1000^\circ C$  未満の温度で熱処理することによりリチウムマンガン複合酸化物を得る熱処理工程とを含んで構成される。本発明の製造方法は、アルカリ金属水酸化物の溶融液中で複合酸化物前駆体を合成し、熱処理によりその結晶性を高めることにより、上記本発明のリチウムマンガン複合酸化物を得る方法である。目的とするリチウムマンガン複合酸化物の構成元素源とはならないアルカリ金属水酸化物は、還元性雰囲気を保持する役割を果たすとともに、上記温度で溶融状態となり、他の原料の反応を進行させる反応場となる。反応のメカニズムは明らかではないが、アルカリ金属水酸化物の溶融液中で上記各々の原料を反応させることにより、二次粒子の形成が抑制され、粒径の小さな一次粒子からなる複合酸化物前駆体が得られると考えられる。そして、その複合酸化物前駆体を、 $500^\circ C$  以上  $1000^\circ C$  未満という比較的低い温度で熱処理することで、結晶性の高いリチウムマンガン複合酸化物を得ることができる。また、本発明の製造方法は、複合酸化物前駆体の合成および熱処理を比較的低い温度で行うものであるため、燃費が小さい、ひいては製造コストの安い製造方法となる。したがって、本製造方法によれば、上記微細な一次粒子からなる本発明のリチウムマンガン複合酸化物を簡便かつ低コストに製造することができる。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウムマンガン複合酸化物、その製造方法、およびそれを用いた本発

明のリチウム二次電池の実施形態について詳しく説明する。なお、以下に説明する実施形態は一実施形態にすぎず、本発明のリチウムマンガン複合酸化物、その製造方法、およびそれを用いた本発明のリチウム二次電池は、以下の実施形態に限定されるものではなく、下記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

#### 【0010】〈リチウムマンガン複合酸化物〉

##### (1) 組成および結晶構造

本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、組成式  $LiMn_{1-x}Me_xO_2$  ( $Me$  は遷移金属および  $Al$  から選ばれる 1 種以上、 $0.2 \leq x < 0.7$ ) で表されるものである。組成式  $LiMn_{1-x}Me_xO_2$  で表されるものには、組成式  $LiMn_{1-x}Me_xO_2$  で表されるもの他、2 種以上の置換金属を含む組成式  $LiMn_{1-x_1-x_2}Me_{1-x_1}Me_{2-x_2}O_2$  (ex.  $LiMn_{1-x_1-x_2}Ni_{x_1}Co_{x_2}O_2$ 、 $LiMn_{1-x_1-x_2}Ni_{x_1}Al_{x_2}O_2$ 、 $LiMn_{1-x_1-x_2}Ni_{x_1}Fe_{x_2}O_2$  等) で表されるものも含まれる。また、リチウム原子、遷移金属等の原子、酸素原子のいずれか 1 種以上が欠損あるいは過剰となる非化学量論組成のもの等も含まれる。ここで、上記組成式において  $Me$  の置換割合である  $x$  の値は、 $0.2$  以上  $0.7$  未満とする。 $x$  が  $0.2$  未満の場合には、製造過程において  $Li_2MnO_3$  が副生し易くなるからである。より望ましくは、 $0.4 \leq x$  である。反対に  $x$  が  $0.7$  以上のものは、例えば、後に説明する本発明の製造方法で製造した場合には、マンガン化合物の混合割合が小さくなるため  $Me$  を酸化する力が弱く、結果として目的とする結晶構造のものになり難くなる。より望ましくは、 $x \leq 0.6$  である。上記組成式中  $Me$  は遷移金属および  $Al$  から選ばれる 1 種以上であり、具体的には、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Fe$  等の遷移金属および  $Al$  から適宜選択すればよい。なかでも、比較的安価で容量が大きく、充放電時における相転移や、結晶の膨張・収縮がより抑制されるという観点から、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、 $Me$  を  $Ni$  とした組成式  $LiMn_{1-x}Ni_xO_2$  で表されるものであることが望ましい。

##### 【0011】(2) 粒子構造

本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、粉末状のものであり、その粉末粒子は、凝集塊を形成せずにそれらの殆どが単独で存在する。つまり、前述したように、一次粒子が凝集して二次粒子を構成するという粒子構造をなすものではない。ここで「殆ど」とは、製造プロセスの都合上不可避的に存在する若干の凝集塊については許容することを意味する。一般に言われる二次粒子とは、多数の微細な一次粒子が強く結合しているものである。これに対し、本発明のリチウムマンガン複合酸化物において許容される凝集塊は、その殆どが、結合力が比較的弱く、容易に分離され得るものである。また、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、その粒子の粒径が、平均

粒径において、 $0.1 \mu m$  以上  $0.5 \mu m$  以下となるものである。平均粒径が  $0.1 \mu m$  未満の場合は、正極を作成する際に接着剤の混合割合が多くなるを得ず、活物質の充填割合が小さくなる。つまり、正極における活物質密度が低下して、正極容量が減少してしまうからである。エネルギー密度をより高くなるという観点からは、 $0.3 \mu m$  以上であることが望ましい。また、平均粒径が  $0.5 \mu m$  を超える場合は、同じ重量の活物質量であっても、反応に寄与する表面積が小さくなり、リチウムの吸蔵・放出がスムーズに行われ難くなるためパワー特性が低下してしまう。パワー特性をより向上させるという観点からは、 $0.4 \mu m$  以下とすることが望ましい。ちなみに、一次粒子が凝集して二次粒子を構成するリチウムマンガン複合酸化物の場合、その一次粒子は、一般にサブミクロン以下のオーダーのものとなる。なお、ここで言う粒径は、球換算粒径であり、具体的には、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、対象とする粒子の長径と短径とを測定し、それらの平均値を採用するものとする。そして平均粒径は、SEM 観察により、1 つの視野の中に存在するすべての粒子の粒径を平均した値を採用するものとする。

【0012】また、上述したように、充放電反応に寄与する表面積を大きくし、パワー特性の高いリチウム二次電池を構成するという観点から、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の比表面積は  $3 m^2/g$  以上  $10 m^2/g$  以下であることが望ましい。 $3 m^2/g$  未満であると、比表面積が小さいためリチウムの吸蔵・放出がスムーズに行われ難く、上記範囲のものと比較して、大電流で放電した場合に電圧降下が大きくなるからである。また、 $10 m^2/g$  を超えると、正極を形成する際に導電材および接着剤との充分な混合が難しくなるからである。なお、本明細書では、リチウムマンガン複合酸化物の比表面積として、窒素吸着法により測定した値を採用する。これは、予め脱気したリチウムマンガン複合酸化物の質量を測定し、その脱気したリチウムマンガン複合酸化物を液体窒素に浸漬して、平衡時におけるリチウムマンガン複合酸化物の粒子表面に吸着した窒素量を測定し、その吸着量から比表面積を算出するものである。

【0013】〈リチウムマンガン複合酸化物の製造方法〉上記本発明のリチウムマンガン複合酸化物を簡便に製造することのできる本発明の製造方法は、複合酸化物前駆体合成工程と、熱処理工程とを含んで構成される。以下、各工程について順に説明する。

##### 【0014】(1) 複合酸化物前駆体合成工程

本工程は、 $Me$  源となる  $Me$  化合物とマンガン源となる過マンガン酸化合物とリチウム源となるリチウム化合物とを原料として含み、さらにアルカリ金属水酸化物を含む原料混合物を、加圧下にて  $180^\circ C$  以上  $350^\circ C$  以下の温度で保持することにより複合酸化物前駆体を得る工程である。 $Me$  源となる  $Me$  化合物としては、 $Me$  とし

て選択される金属の種類により種々のものを用いることができる。例えば、後に説明するが、原料混合物に水が含まれる場合には、その水溶液中で塩として作用するという理由から、M<sub>e</sub>を陽イオンとして含む塩を用いることが好適である。具体的には、M<sub>e</sub>がN<sub>i</sub>である場合、硝酸ニッケル（無水物および水和物を含む。以下の化合物についても同様。）、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等を用いることができる。同様に、M<sub>e</sub>がC<sub>o</sub>である場合には、硝酸コバルト、硫酸コバルト等を、M<sub>e</sub>がA<sub>1</sub>である場合には、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等を、また、M<sub>e</sub>がF<sub>e</sub>である場合には、硝酸鉄、硫酸鉄等を用いることができる。上述した望ましい態様である組成式L<sub>i</sub>M<sub>n<sub>1-x</sub></sub>N<sub>i<sub>x</sub></sub>O<sub>2</sub>を表されるリチウムマンガン複合酸化物を製造する場合には、ニッケル化合物を選択すればよく、この場合には、硝酸イオンが生成物中に残存し難いという理由から硝酸ニッケルを用いることが望ましい。

【0015】マンガン源となる過マンガン酸化合物としては、例えば、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸リチウム、過マンガン酸ナトリウム等を用いることができる。特に、カリウムイオンのイオン半径が大きいため、複合酸化物前駆体の結晶中に固溶しないという理由から、過マンガン酸カリウムを用いることが望ましい。また、リチウム源となるリチウム化合物としては、水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム等を用いることができる。特に、反応性が高いという理由から水酸化リチウムを用いることが望ましい。アルカリ金属水酸化物は、特に限定されるものではなく、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等を用いればよい。なかでも、上記同様、カリウムイオンのイオン半径が大きいため、複合酸化物前駆体の結晶中に固溶しないという理由から、水酸化カリウムを用いることが望ましい。M<sub>e</sub>化合物と過マンガン酸化合物との混合割合は、目的とするリチウムマンガン複合酸化物の組成に応じた割合とすればよい。具体的には、M<sub>n</sub> : M<sub>e</sub>がモル比で略(1-x) : xとなるような割合とすればよい。また、リチウム化合物の混合割合も、目的とするリチウムマンガン複合酸化物の組成、すなわち、L<sub>i</sub> : (M<sub>n</sub> + M<sub>e</sub>)がモル比で略1 : 1となるような割合とすればよい。なお、リチウム化合物は、反応時にM<sub>n<sub>2</sub></sub>O<sub>3</sub>を優先的に生成し易くするという理由から、L<sub>i</sub> : (M<sub>n</sub> + M<sub>e</sub>)がモル比で2~5 : 1となる程度に過剰に混合することが望ましい。

【0016】上記4種の材料を含んだ原料混合物を、加圧下にて、180°C以上350°C以下の温度で保持する。複合酸化物前駆体の合成反応を進行させるためには、加圧することが必要となる。反応が進行する圧力範囲は、その限界値を正確に認識するものではないが、本発明者の実験によれば、下限値を1 MPa程度とし、上限値を1.6, 5 MPa程度とすればよいことがわかつて

いる。つまり、本工程は、1 MPa以上1.6, 5 MPa以下の加圧下で行うことが望ましい。反応時の圧力が低すぎると反応が進行し難いからであり、反対に圧力が高すぎると、M<sub>n</sub>の酸化数が3価より高くなるからである。特に、5 MPa以上とすることが好適であり、また、1.2 MPa以下とすることが好適である。また、原料混合物を保持する温度は、アルカリ金属水酸化物を反応場となる溶融状態とするとともに、反応を進行させるという理由から180°C以上とする。より反応を進行し易くする観点から200°C以上とすることが望ましい。一方、M<sub>n</sub>の酸化数が3価より高くなるのを抑制するため350°C以下とする。250°C以下とするとより好適である。上記圧力および温度で保持する時間は、反応が充分進行すれば特に限定されるものではない。例えば、3~10時間程度であれば充分である。反応により得られた複合酸化物前駆体は、蒸留水等で洗浄した後、沪別、乾燥等を行って、次工程に供すればよい。

【0017】原料混合物は、上記4種の材料を含むものであればよい。なお、上述したように、反応を進行させるためには加圧することが必要となる。したがって、容易に加圧できるという観点から、原料混合物に水を含めることが望ましい。この場合、原料混合物を反応容器に入れ、密閉して加熱するだけで、含まれる水が蒸気となり、反応容器内がその反応温度における水の飽和蒸気圧で加圧されることになる。そして、複合酸化物前駆体を合成する反応を進行させる圧力としては、その飽和蒸気圧による加圧で足りる。つまり、水を含む原料混合物を用いた場合には、本工程は、反応を行う温度における水の飽和蒸気圧下で行われることとなる。このように、原料混合物を水を含んだ態様とすることで、特別に加圧する手段を設けなくても、反応を進行させることが可能となる。また、上記態様を採用する場合には、原料混合物におけるアルカリ金属水酸化物の含有量を、他の2つの原料に含まれるM<sub>e</sub>量とマンガン量との和の1.5倍以上（モル比）とすることが望ましい。原料混合物に水が存在することにより、得られる複合酸化物前駆体の結晶中に水が入りこみ、結晶水ができてしまうことが考えられる。アルカリ金属水酸化物を過剰に含むことで、水が結晶中へ入りこむことを抑制することができる。

#### 【0018】(2) 热処理工程

本工程は、前記複合酸化物前駆体合成工程で得られた複合酸化物前駆体を、非還元性雰囲気中、500°C以上1000°C未満の温度で熱処理することによりリチウムマンガン複合酸化物を得る工程である。非還元性雰囲気とは、得られた複合酸化物前駆体が還元されないような雰囲気であればよく、例えば、不活性ガス中や大気中で熱処理を行えばよい。熱処理の温度は、500°C以上1000°C未満とする。温度が500°C未満であると結晶性を充分高めることができないからである。反対に、1000°C以上であると粒子が成長し粒子径が大きくなるか

らである。なお、熱処理の時間は処理が完了するのに充分な時間であればよく、例えば、10時間程度行えばよい。

【0019】〈リチウム二次電池〉本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた電池である。一般に、リチウム二次電池は、リチウムイオンを吸収・放出する正極および負極と、この正極と負極との間に挿装されるセパレータと、正極と負極の間をリチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される。本実施形態のリチウム二次電池もこの構成に従えばよい。以下の説明は、これらの構成要素のそれぞれについて行うこととする。正極は、リチウムイオンを吸収・脱離可能な正極活物質に導電材および結着剤を混合し、必要に応じ適当な溶媒を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレスによって活物質密度を高めることによって形成する。本実施形態では、正極活物質として上記本発明のリチウムマンガン複合酸化物を用いる。なお、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、その組成等により種々のリチウムマンガン複合酸化物が存在する。したがって、それらの1種を正極活物質として用いるものであってもよく、また、2種以上を混合して用いるものであってもよい。さらに、本発明のリチウムマンガン複合酸化物と既に公知の正極活物質材料とを混合して正極活物質とする構成をも採用することができる。正極に用いる導電材は、正極活物質層の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0020】正極に対向させる負極は、金属リチウム、リチウム合金等を、シート状にして、あるいはシート状にしたものを作成する。また、デンドライトの析出等を考慮し、安全性に優れたリチウム二次電池するために、リチウムを吸収・脱離可能な炭素物質を活物質とする負極を用いることができる。使用できる炭素物質としては、天然あるいは人造の黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の粉状体が挙げられる。この場合は、負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥して形成する。なお、炭素物質を負極活物質とした場合、正極同様、負極結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶媒とし

てはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。正極と負極の間に挿装されるセパレータは、正極と負極とを隔離しつつ電解液を保持してイオンを通過させるものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒に電解質を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アーブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の溶媒を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、溶解させることによりリチウムイオンを生じるLiI、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>等を用いることができる。なお、上記セパレータおよび非水電解液という構成に代えて、ポリエチレンオキシド等の高分子量ポリマーとLiClO<sub>4</sub>やLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>等のリチウム塩を使用した高分子固体電解質を用いることもでき、また、上記非水電解液をポリアクリロニトリル等の固体高分子マトリクスにトラップさせたゲル電解質を用いることもできる。

【0021】以上のものから構成される本発明のリチウム二次電池であるが、その形状はコイン型、積層型、円筒型等の種々のものとすることができる。いずれの形状を探る場合であっても、正極および負極にセパレータを挿装させ電極体とし、正極および負極から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間をそれぞれ導通させるようにして、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池を完成させることができる。

### 【0022】

【実施例】上記実施形態に基づいて、二次粒子を形成しない組成式LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>で表されるリチウムマンガン複合酸化物を種々製造した。そして、製造した各リチウムマンガン複合酸化物を観察して、その粒子構造を確認するとともに、各リチウムマンガン複合酸化物の比表面積を測定した。さらに、それらを正極活物質として用いてそれぞれリチウム二次電池を作製し、その二次電池の充放電効率およびパワー特性を評価した。以下、リチウムマンガン複合酸化物の製造および粒子構造の確認、リチウム二次電池の作製、充放電効率およびパワー特性の評価について、順次説明する。

### 【0023】(1) リチウムマンガン複合酸化物の製造 (a) #11のリチウムマンガン複合酸化物

本発明の製造方法により、組成式LiMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>で表されるリチウムマンガン複合酸化物を製造した。Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oを21.8g、KMnO<sub>4</sub>を11.8g、LiOH·H<sub>2</sub>Oを12.6g、KOHを25.2g、水を25g秤量し(Ni:Mnはモル比で1:1、Li:(Ni+Mn)はモル比で3:1となる。)、各原料を100mlのテフロン(登録商標、デ

ュポン社製) 製ビーカーへ入れ密閉した後、オートクレーブ内で220°Cで4時間保持することにより水熱処理を行った。次いで、生成した沈殿物を蒸留水で洗浄し、沪過、乾燥して粉末状の複合酸化物前駆体を得た。この複合酸化物前駆体を大気中で、700°Cの温度で10時間熱処理し、組成式LiMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>で表されるリチウムマンガン複合酸化物を得た。このリチウムマンガン複合酸化物は、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の実施例となるものである。

【0024】(b) #12のリチウムマンガン複合酸化物

上記#11のリチウムマンガン複合酸化物の製造において、熱処理の温度を500°Cに変更した以外は、上記#11の場合と同様に製造した。本リチウムマンガン複合酸化物も、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の実施例となるものである。

(c) #13のリチウムマンガン複合酸化物

上記#11のリチウムマンガン複合酸化物の製造において、熱処理の温度を900°Cに変更した以外は、上記#11の場合と同様に製造した。本リチウムマンガン複合酸化物も、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の実施例となるものである。

(d) #21のリチウムマンガン複合酸化物

上記#11のリチウムマンガン複合酸化物の製造において、熱処理の温度を1000°Cに変更した以外は、上記#11の場合と同様に製造した。なお、本製造方法は、熱処理の温度を1000°Cとした点において、本発明の製造方法とは異なる方法となる。したがって、本リチウムマンガン複合酸化物は、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の比較例となるものである。

(e) #22のリチウムマンガン複合酸化物

本発明の製造方法とは異なる方法で、リチウムマンガン複合酸化物を製造した。1Mの濃度のNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液と1Mの濃度のMn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液とを、NiとMnとのモル比が1:1となるように混合した。この混合溶液に、1Mの濃度のLiOH·H<sub>2</sub>O水溶液を、LiとNiおよびMnとのモル比がLi:(Ni+Mn)=3:1となるまで滴下し、ニッケルマンガン複合水酸化物を析出させた。この析出反応における反応温度は30°C、反応中における反応水溶液のpH値は、11~12に保つようにした。析出したニッケルマンガン複合水酸化物を沪別し、水洗、乾燥して、粉末状のニッケルマンガン複合水酸化物を得た。このニッケルマンガン複合水酸化物と粉末状のLiOH·H<sub>2</sub>Oとを、LiとNiおよびMnとのモル比がLi:(Ni+Mn)=1:1となるように混合した。次いで、この混合物を、大気中で、950°Cの温度で12時間焼成し、組成式LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>で表されるリチウムマンガン複合酸化物を得た。本リチウムマンガン複合酸化物は、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の比較例となるものである。

【0025】(2) リチウムマンガン複合酸化物の粒子構造の観察および比表面積測定

上記#11~#13、#21および#22の各リチウムマンガン複合酸化物を、SEMにより観察した。#11~#13のリチウムマンガン複合酸化物は、いずれも、平均粒径が0.1~0.5μmの微細な粒子から構成されており、それらの粒子は殆どが単独で存在し、二次粒子を形成していないことが確認できた。これに対し、#21および#22のリチウムマンガン複合酸化物は、二次粒子を形成していないものの、粒子の平均粒径は1μm程度と大きいものであった。これらの一例として、#11のリチウムマンガン複合酸化物のSEM写真を図1に、また、#21のリチウムマンガン複合酸化物のSEM写真を図2に、それぞれ示す。これらの写真には、上述した粒子径の違いがよく現れている。ちなみに、#11のリチウムマンガン複合酸化物場合では、平均粒径が約0.25μmであり、#22のリチウムマンガン複合酸化物では、平均粒径が約1μmである。また、#11~#13、#21および#22の各リチウムマンガン複合酸化物の比表面積を、上述した窒素吸着法により測定した。#11~#13のリチウムマンガン複合酸化物は、その比表面積が3.5~9.8m<sup>2</sup>/gであった。一方、#21および#22のリチウムマンガン複合酸化物は、それぞれ2.4m<sup>2</sup>/g、1.8m<sup>2</sup>/gと小さい値となった。

【0026】(3) リチウム二次電池の作製

上記#11~#13、#21および#22の各リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いて、リチウム二次電池を作製した。正極は、まず、正極活物質となるそれぞれのリチウムマンガン複合酸化物の70重量部に、導電材としてのカーボンブラックを25重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を5重量部混合し、溶媒として適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加して、ペースト状の正極合材を調製した。次いで、このペースト状の正極合材をSUS製の集電体網に塗工して加圧し、正極合材の厚さを45μmとした後、直径15mmの円盤状に打ち抜いて正極とした。対向させる負極は、金属リチウムを活物質として用いた。金属リチウムをシート状にして、SUS製の集電体網に圧着し、厚さ100μmとした後、直径17mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。セパレータには厚さ20μmのポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。セパレータに含浸させる非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比3:7に混合した混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度で溶解したものを用いた。上記正極および負極を、セパレータを介して対向させ、上記非水電解液を適量注入して含浸させた後、2016型コイン型電池ケース(直径20mm、厚さ16mm)に収納することによりコイン型リチウム二次電池を作製した。なお、#11のリチウムマンガン複合酸

化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を#11のリチウム二次電池とし、以下同様に、正極活物質として用いたリチウムマンガン複合酸化物の番号を、作製したそれぞれのリチウム二次電池の番号とした。

【0027】(4) 充放電効率およびパワー特性の評価上記作製したそれぞれのリチウム二次電池の充放電効率、および放電容量の電流密度依存性を調査するため、各二次電池に対して充放電試験を行った。充放電効率を求めるための充放電試験は、20°Cの温度条件下で、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電上限電圧4.1Vまで充電を行い、次いで電流密度1mA/cm<sup>2</sup>および5mA/cm<sup>2</sup>の2種類の定電流で放電下限電圧3.0Vまで放電を行うものとした。そして、その時の充電容量および放電容量を測定し、それらを初回充電容量、初回放電容量とした。得られた各

リチウム二次電池の初回充電容量および初回放電容量の値から、式「初回放電容量/初回充電容量×100(%)」から各リチウム二次電池の充放電効率(%)を求めた。また、放電容量の電流密度依存性を調査するための充放電試験は、20°Cの温度条件下で、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電上限電圧4.1Vまで充電を行い、次いで電流密度1mA/cm<sup>2</sup>および5mA/cm<sup>2</sup>の2種類の定電流で放電下限電圧3.0Vまで放電を行うものとした。そして、各電流密度で放電した際の放電容量を測定した。

【0028】各リチウム二次電池の初回充電容量、初回放電容量、および充放電効率(%)の値を表1に示す。  
【表1】

電池 NO.	初回充電容量 (mA h/g)	初回放電容量 (mA h/g)	充放電効率 (%)
#11	157	135	86
#12	163	124	76
#13	161	134	83
#21	141	108	76
#22	134	110	82

表1より、本発明のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いた#11～#13のリチウム二次電池は、初期充電容量が大きく、また充放電効率も高い値となつた。特に、700°Cで熱処理を行つて製造したリチウムマンガン複合酸化物を使用した#11のリチウム二次電池の充放電効率が高くなつてゐる。これは、使用したリチウムマンガン複合酸化物の粒子が二次粒子を形成せず、かつ結晶性も良好であるためと考えられる。なお、熱処理温度を500°Cとして製造したリチウムマンガン複合酸化物を使用した#12のリチウム二次電池では、初期充電容量は大きくなつたが、若干充放電効率は低下

した。これは、熱処理温度が低かったためにリチウムマンガン複合酸化物の結晶性が低下し、充電により放出されたリチウムが、放電時に吸蔵されにくくなつたためと考えられる。一方、#21、#22のリチウム二次電池は、初期充電容量が小さく、特に、#21のリチウム二次電池では、充放電効率が低くなつた。これは、熱処理温度が高かったために粒子径が大きくなり、反応に寄与する面積が小さくなつたためと考えられる。

【0029】また、各リチウム二次電池の比表面積、および各電流密度における放電容量の値を表2に示す。

【表2】

電池 NO.	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	1mA/cm <sup>2</sup> 放電容量 (mA h/g)	5mA/cm <sup>2</sup> 放電容量 (mA h/g)
#11	6.2	135	102
#12	9.8	124	103
#13	3.5	134	87
#21	2.4	108	64
#22	1.8	110	57

表2より、いずれのリチウム二次電池においても、電流密度が5mA/cm<sup>2</sup>と大きくなると放電容量は小さくなつた。特に、#21、#22のリチウム二次電池では、1mA/cm<sup>2</sup>で放電した場合と比べて、5mA/cm<sup>2</sup>放電の放電容量は半分程度となつてゐる。しかし、比表面積が3m<sup>2</sup>/g以上10m<sup>2</sup>/g以下である本

発明のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いた#11～#13のリチウム二次電池は、電流密度が大きい場合であつても放電容量の低下の程度は小さく、パワー特性が高いことがわかる。これは、比表面積が大きいため、リチウムが吸蔵・放出される充放電反応がスムーズに行われたことによると考えられる。以上まとめ

と、本発明のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、初期充電容量および充放電効率が高く、かつパワー特性も高いことが確認できた。

【0030】

【発明の効果】本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、微細な粒子からなり、それが二次粒子を形成しない粒子構造をとるものである。このような構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いて作製された本発明のリチウム二次電池は、活物質粒子の微細化、崩壊等が効果的に抑制され、充放電効率の高いリチウム二次電池と

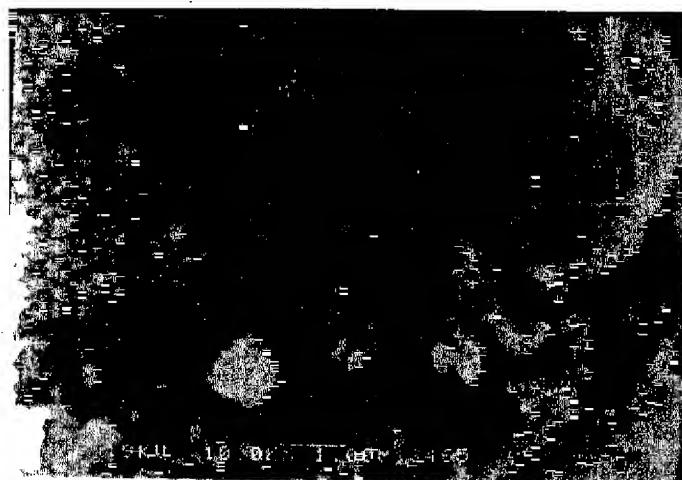
なる。また、粒径の小さな粒子から構成されているため、充放電反応に寄与する面積が大きくなり、パワー特性に優れた電池となる。さらに、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法によれば、上記本発明のリチウムマンガン複合酸化物を簡便に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 #11のリチウムマンガン複合酸化物のSEM写真を示す。

【図2】 #21のリチウムマンガン複合酸化物のSEM写真を示す。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成13年12月17日(2001.12.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

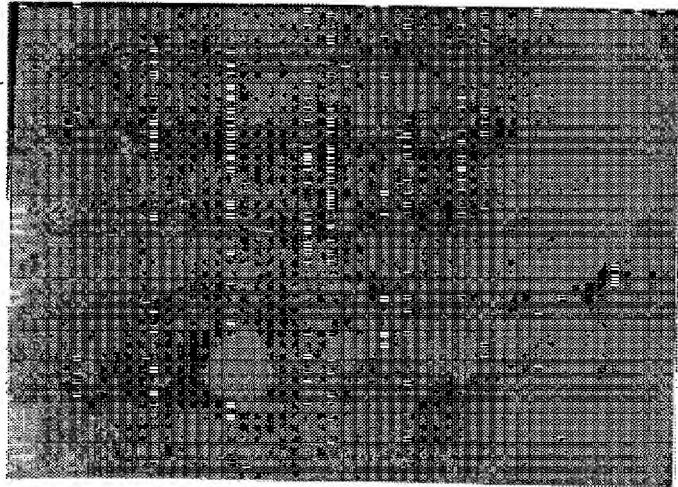
【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

図面代用写真(カラー)



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

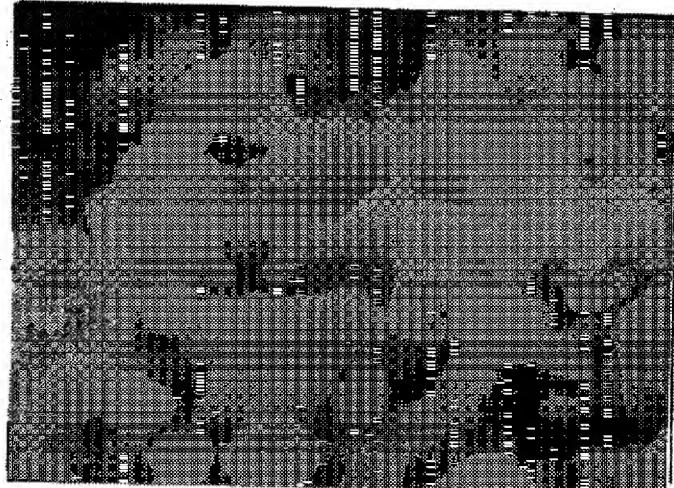
【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

図面代用写真(カラー)



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB02 AB06 AC06  
AD04 AD06

5H029 AJ03 AK03 AL06 AL07 AL12  
AM02 AM05 AM06 BJ03 CJ02  
CJ03 CJ08 EJ03 EJ05 HJ02  
HJ05 HJ07 HJ14 HJ15

5H050 AA08 BA15 CA02 CB07 CB08  
CB11 DA06 DA19 EA10 EA24  
GA02 GA03 GA10 HA02 HA05  
HA07 HA14 HA15